

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Abstracts of Japan

A 2 7-9

PUBLICATION NUMBER : 04204522
PUBLICATION DATE : 24-07-92

APPLICATION DATE : 30-11-90
APPLICATION NUMBER : 02329888

APPLICANT : TONEN CORP;

INVENTOR : SAKURADA SATOSHI;

INT.CL. : G02F 1/15 H01B 1/06 H01B 5/16 H01M 6/18 H01M 8/10 H01M 10/40

TITLE : ELECTROLYTIC THIN FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain hgh ionic conductivity in an electrolytic thin film filling vacant holes of a solid high polymeric porous thin film with ionic conductive material, by treating the surface of the vacant holes of the electrolytic thin film by surfactants.

CONSTITUTION: A perfluoroalkyl amine oxide of 5wt.% is dissolved into the mixed solvent of water and iso-propanol (mixing ratio of 4:1 in volume ratio), and a polyethylene fine porous film (25 μ m in thickness) is immersed into the obtained solution for two hours, and washed by pure water. The film is dried at 50°C in vacuum, and a surface treated film is formed. The film is charged with the electrolytic liquid which is formed by dissolving LiClO₄ into the mixed solution of polypropylene carbonate and dimethoxy ethane (mixing ratio of 1:1 in volume ratio) and obtaining a concentration of 1mol/l. The ionic conductivity of this film is $3.2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Since the surface of the vacant hole on the solid high polymeric porous thin film is treated by surfactants, the mobility of the ionic conductive body for charge is improved, and the ionic conductivity of the electrolytic thin film is improved, and the electrolytic liquid charge is facilitated.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-204522

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月24日

G 02 F 1/15
H 01 B 1/06
5/16
H 01 M 6/18
8/10
10/40

507

A

E

B

8807-2K
7244-5G
7244-5G
8222-4K
9062-4K
8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電解質薄膜

⑯ 特 願 平2-329888

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者 水 野 祥 樹 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社
社総合研究所内

⑱ 発 明 者 向 田 久 美 子 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社
社総合研究所内

⑱ 発 明 者 桜 田 智 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社
社総合研究所内

⑲ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑳ 復 代 理 人 弁 理 士 青 木 朗 外4名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

電解質薄膜

2. 特許請求の範囲

1. 固体高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン導電体を充填してなる電解質薄膜において、該固体高分子多孔性薄膜の空孔表面が界面活性剤で処理されていることを特徴とする電解質薄膜。

2. 前記固体高分子多孔性薄膜がポリオレフィンである請求項1記載の電解質薄膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電解質薄膜に係り、より詳しくは固体高分子多孔性薄膜の空孔中にイオン導電体を充填して成る電解質薄膜に関する。電解質薄膜は一次電池、二次電池、エレクトロクロミックデバイス、センサーなど、電気抵抗が低く、かつすぐれた機械的強度が要求される分野に広く利用できる。

〔従来の技術〕

本出願人は、固体高分子多孔膜の空孔中にイオン導電体を充填してなる電解質薄膜を先に開示している(特開平1-158051号公報)。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記の電解質薄膜は取扱上固体の性質を有しながら、なおかつ固体高分子電解質膜と比べて格段に高い導電率を有し、その有効性は究めて幅広くかつ高いものである。しかしながら、この電解質薄膜においても、用途により、あるいは同じ固体高分子多孔膜とイオン導電体の組合せにおいて、さらに高いイオン導電率が望まれる場合があり、さらには電解液によっては固体高分子多孔膜に充填することが困難な場合もあった。

そこで、本発明はこのような問題を解決することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記課題を解決するために、固体高

分子多孔性薄膜の空孔中にイオン導電体を充填してなる電解質薄膜において、該固体高分子多孔性薄膜の空孔表面が界面活性剤で処理されていることを特徴とする。

本発明で用いる固体高分子多孔性薄膜としては、限定するわけではないが、膜厚が0.1 μ m～50 μ m、空孔率が40%～90%、破断強度が200kg/cm²以上、平均貫通孔径が0.001 μ m～0.7 μ mのものが好ましく使用される。

薄膜の厚さは一般に0.1 μ m～50 μ mであり、好ましくは0.1 μ m～25 μ mである。厚さが0.1 μ m未満では支持膜としての機械的強度の低下および取り扱い性の面から実用に供することが難しい。一方、50 μ mを超える場合に実効抵抗を低く抑えるという観点から好ましくない。多孔性薄膜の空孔率は、40%～90%とするのがよく、好ましくは60%～90%の範囲である。空孔率が40%未満では電解質としてのイオン導電性が不十分となり、一方90%を超えると支持膜としての機械的強度が小さくなり実用に供することが難しい。

(3)

レン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などがあげられる。これらのうちでは重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる透過膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィン、超延伸により極薄で高強度の製膜を可能とし、実効抵抗の低い高イオン導電性薄膜の支持体とする。重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンを同時に用いることができるが、重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンを含まない系では、超延伸による極薄高強度の膜が得られない。

上記のような多孔性薄膜は次のような方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流動パラフィンのような溶媒中に1重量%～15重量%を加熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート中に含まれる溶媒量を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出処理して10重量%～

平均貫通孔径は、空孔中にイオン導電体を固定化できればよいが、一般に0.001 μ m～0.7 μ mである。好ましい平均貫通孔径は高分子膜の材質や孔の形状にもよる。高分子膜の破断強度は一般に200kg/cm²以上、より好ましくは500kg/cm²以上を有することにより支持膜としての実用化に好適である。

本発明に用いる多孔性薄膜は上記のようなイオン導電体の支持体としての機能をもち、機械的強度のすぐれた高分子材料からなる。

化学的安定性の観点から、例えばポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンを用いることができるが、本発明の多孔構造の設計や薄膜化と機械的強度の両立の容易さの観点から好適な高分子材料の1例は、特に重量平均分子量が 5×10^5 以上のポリオレフィンである。すなわち、オレフィンの単独重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレフィンで、その重量平均分子量が 5×10^5 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ のものである。例えば、ポリエチ

(4)

90重量%とする。このゲル状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、面倍率で10倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去した後、乾燥する。

別の好適な高分子材料の例はポリカーボネートで、この場合の固体高分子多孔性薄膜はポリカーボネート薄膜に対し原子炉中で荷電粒子を照射し、荷電粒子が通過した飛跡をアルカリエッチングして孔を形成する方法で作製することもできる。このような薄膜は例えばニュークリポアー・メンブレンとしてポリカーボネート及びポリエステル製品が上市されている。

そのほか、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリアセタール、ポリ塩化ビニリデン、テトラフルオロポリエチレン等を用いることができる。

本発明は、このような固体高分子多孔性薄膜の空孔表面を界面活性剤で処理することを特徴としている。空孔表面を界面活性剤で処理する方法としては①多孔性薄膜の製造時に界面活性剤を練込

(5)

(6)

む方法、②製薄後に、空孔内表面を界面活性剤で処理する方法、等によることができる。

界面活性剤としては、限定されないが非イオン型界面活性剤が好ましく使用でき、例えばソルビトール、ペンタエリスリトール、グリセリン、グリコール及びこれら的高级脂肪酸エステル、あるいはアルキレンオキシドの脂肪酸エステル、パーフルオロアルキルアミノオキシドなどを挙げることができる。

このような界面活性剤で処理することにより、固体高分子多孔性薄膜の空孔表面の表面活性が増大し、電解液による濡れが改善され、電解質の移動性が向上すると共に、エチレンカーボネート等の従来の充填が困難であった溶媒の使用も容易化される、等の効果がある。

本発明で用いるイオン導電体としてはアルカリ金属塩またはプロトン酸と、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミン等の極性高分子との複合体、あるいはこれらの高分子をセグメントとして含有する細目状、又は架橋状高分子との複合体を用い

ることができる。ポリエーテル、例えばポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールあるいはそれらの共重合体は分子量および重合度の異なる液状および粉末状の試薬が市販されており、簡単に用いることができる。すなわち、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール・モノエーテル、ポリエチレングリコール・ジエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール・モノエーテル、ポリプロピレングリコール・ジエーテル等のポリエーテル類、またはこれらのポリエーテル類の共重合体であるポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・モノエーテル、またはポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)グリコール・ジエーテル、これらのポリオキシアルキレン類と、エチレンジアミンとの縮合物、りん酸エステルや飽和脂肪酸または芳香族エステル等を用いることができる。さらにポリエチレングリコールとジアルキルシロキサンとの共重合体(例えば、成瀬ら、

(7)

Polymer Preprints, Japan Vol. 34, No. 7, 2021 ~2024(1985)、および特開昭60-217263号公報)、ポリエチレングリコールと無水マレイン酸の共重合体(例えば C. C. Lee ら、Polymer, 1982, Vol. 23 May 681~689)、およびポリエチレングリコールのモノメチルエーテルとメタクリル酸との共重合体(例えば、N. Kobayashi ら、J. Physical Chemistry, Vol. 89, No. 6, 987~991(1985))はそれぞれアルカリ金属イオンとの複合体を形成し、室温でのイオン伝導度が 10^{-5} ~ 10^{-4} S \cdot cm $^{-1}$ であることが知られており、本発明に有用な薄膜電解質を構成する材料として好適である。

上記のポリエーテル類は分子量 150 以上の低分子量のものであってよく、また上記高分子にはプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、メチルフラン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルサルホキシド、メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、メチルチオフェン、メチルチアゾール、

(8)

エトキシメトキシエタンの 1 種またはそれ以上の溶媒を加えて用いてもよい。

これらの高分子化合物と複合体を形成するものとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属塩またはプロトン酸を用いることができる。陰イオンとしてはハロゲンイオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、トリフッ化メタンスルホン酸イオン、ホウフッ化イオン等がある。フッ化リチウム(LiF)、ヨウ化ナトリウム(NaI)、ヨウ化リチウム(LiI)、過塩素酸リチウム(LiC $_2$ O $_4$)、チオシアン酸ナトリウム(NaSCN)、トリフッ化メタンスルホン酸リチウム(LiCF $_3$ SO $_3$)、ホウフッ化リチウム(LiBF $_4$)、ヘキサフッ化りん酸リチウム(LiPF $_6$)、りん酸(H $_3$ PO $_4$)、硫酸(H $_2$ SO $_4$)、トリフッ化メタンスルホン酸、テトラフッ化エチレンスルホン酸(C $_2$ F $_6$ (SO $_3$ H) $_2$)、ヘキサフッ化ブタンスルホン酸(C $_4$ F $_8$ (SO $_3$ H) $_2$)、などを具体例として挙げるることができる。

高分子薄膜中にイオン導電体を充填する方法としては、①溶媒に溶解させたイオン導電体、また

(9)

特開平 4-204522(4)

は溶媒中にゾル状またはゲル状に微分散させたイオン導電体を固体高分子多孔性薄膜に包浸させるか、塗布またはスプレーした後溶剤を除去する、②多孔性薄膜の製造工程でイオン導電体の溶液または、そのゾルまたはゲル状の分散溶液を混合した後製膜する、③イオン導電体の単量体や可溶性プレカーサーを固体高分子多孔性薄膜に包浸させるか、塗布またはスプレーした後、空孔内で反応させる、等の方法を用いることができる。

〔実施例〕

実施例 1

水とイソプロパノール混合溶媒（混合比 4 : 1 容量比）に 5 重量 % のパーフルオロアルキルアミンオキシドを溶解させた溶液にポリエチレン微多孔膜（25 μ 厚）を 2 時間浸漬した後純水で洗浄する。同膜を 50℃、真空中で乾燥させ表面処理膜を得た。同膜にプロピレンカーボネートとジメトキシシタン混合液（混合比 1 : 1 容量比）に LiClO₄ を溶解させ 1 mol / l 濃度とした電解液

を充填した。

この膜のイオン伝導率は $3.2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

比較例

実施例 1 の方法で表面処理を行わない膜ではイオン伝導率は $6.0 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

実施例 2

実施例 1 の方法でパーフルオロアルキルアミンのエチレンオキシド付加物 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{NF-CH}_2-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$) で表面処理を行ったポリエチレン微多孔膜に、エチレンカーボネートとジメトキシエタン混合液（混合比 7 : 3 容量比）に LiPF₆ を溶解させ 1 mol / l 濃度とした電解液を充填した。この膜のイオン伝導率は $1.9 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であった。

比較例 2

実施例 2 の方法で表面処理を行わない膜では電解液を充填することが出来なかった。

(11)

(12)

〔発明の効果〕

本発明によれば、固体高分子多孔性薄膜の空孔表面を界面活性剤で処理したことにより、充填されるイオン導電体の移動性が向上して電解質薄膜のイオン導電率が向上するほか、従来は充填が困難であった電解液の充填が容易化される等の効果がある。

手 続 補 正 書 (方式)

平成 3 年 4 月 8 日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 3 2 9 8 8 8 号

2. 発明の名称

電解質薄膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 東 燃 株 式 会 社

4. 代 理 人

住所 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1 丁目 3 番 1 号
東燃株式会社 総合研究所内

氏名 弁理士 (8791) 久保田 耕 平

5. 復 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目 8 番 10 号
静光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青 木 朗

(外 4 名)

6. 補正命令の日付

平成 3 年 3 月 1 2 日 (発送日)

特許出願人

東 燃 株 式 会 社

特許出願復代理人

弁理士 青 木 朗

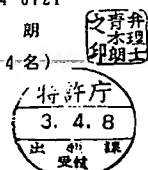
弁理士 石 田 敏

弁理士 古 賀 哲 次

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

(13)



特開平 4-204522(5)

7. 補正の対象

- (1) 明 細 書
- (2) 委 任 状

8. 補正の内容

- (1) 明細書の浄書（内容に変更なし）
- (4) 委任状を追完します。

9. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 浄書した明細書 | 1 通 |
| (2) 委 任 状 | 2 通 |

(2)

THIS PAGE BLANK (USPTO)